ETUDES SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMETHANE.

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

PAR

TADÉ SKAWINSKI

DE KRASNOSTAW (RUSSIE)

BALE.

IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER

1892.

ETUDES SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMETHANE.

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR

PAR

TADÉ SKAWINSKI

DE KRASNOSTAW (RUSSIE)

BALE.

IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0096

A MES CHERS PARENTS

Témoignage de profonde reconnaissance.

TADÉ SKAWINSKI.

Ce travail fut exécuté dans le courant de l'année 1889 à 1890 au laboratoire de l'école de chimie de MULHOUSE (Alsace).

Qu'il me soit permis d'exprimer à cet endroit mes meilleurs remercîments à M. le Professeur NOELTING pour les précieux conseils dont il m'a secondé pendant la durée de mon travail.

ETUDES
SUR LA CONSTITUTION DES DÉRIVÉS DU TRIPHENYLMÉTHANE.

La classe des matières colorantes, rosaniliques, dérive du triphénylméthane et ses homologues méthylés. Ce fait important a été établi par les beaux travaux d'Emil et Otto Fischer[1]).

Ces chimistes ont transformé la paraleukaniline et la leukaniline en triphénylméthane et diphényltoluylméthane. Ils ont aussi constaté, que tous les trois groupes amidés de la rosaniline sont en para vis-à-vis du carbone fondamental et que ce n'est qu'en para que ces groupes donnent au triphénylméthane, ou plus exactement au triphénylcarbinol, le caractère d'un vrai colorant.

La nuance et le caractère des colorants formés sont essentiellement influencés par le nombre des groupes amide introduits dans les noyaux benzoliques du triphénylméthane et par leur degré de substitution.

[1]) Annales (1878) 194, 242. Berl. Ber. IX, 891; XI, 1079.

Un groupe NH_2 en para transforme le triphénylcarbinol en un colorant très faible, qui n'a pas d'affinité pour les fibres animales[1]) et tire en jaune orange faible sur coton mordancé en tannin[2]).

Le même produit méthylé donne des teintes rouges très-orangées[3]).

Le di-p-amidotriphénylcarbinol est un colorant violet-rouge[4]). Il a été préparé en premier lieu par O. Fischer[5]) par condensation de la benzaldéhyde avec l'aniline et oxydation, puis par M. Dœbner par l'action du trichlorure de benzyle sur l'aniline en présence de nitrobenzine et de fer.

Les diamidodiphénylméthanes substitués par les groupes méthyle, éthyle et analogues sont de beaux colorants verts de la famille du vert malachite.

Le produit intermédiaire, ayant un groupe amidé libre et l'autre diméthylé, est aussi un vert[6]),

Les dérivés triamidés du triphénylméthane, les rosanilines, sont de belles matières colorantes rouges. En substituant les hydrogènes libres dans les groupes NH_2 par des groupes méthyle, éthyle, phényle, benzyle etc., on obtient une série de matières colorantes violettes et bleues.

En introduisant dans les noyaux benzoliques du triphénylméthane les groupes amides en méta ou en ortho vis-à-vis du carbone fondamental, on remarque, qu'ils n'ont guère d'influence sur la nuance des colorants et que par eux-mêmes ils ne peuvent pas donner au triphénylméthane de caractère tinctorial.

Ainsi la métanitrobenzaldehyde condensée avec la benzine, réduite et oxydée, donne le m-amidotriphénylcarbinol, un corps tout à fait incolore[7]).

---

1) Bæyer A. et Löhr. Berl. Ber. XXIII, 1627.

2) Communication privée de MM. Nœlting et Riegler.

3) id.

4) Dœbner Berl. Ber. XV, 232a.

5) O. Fischer Berl. Ber. XII 1693, VIII 665.

6) il a été obtenu par la condensation du p-nitrodiméthylp-amidobenzhydrol d'Albrecht (B. Ber. XXI 3294) avec l'aniline et oxydation de la leukobase formée.

7) Tschacher Berl. Ber. XIX 2463, XXI 188.

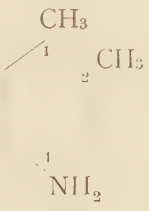
L'ortho et la métanitrobenzaldehyde condensées avec la diméthylaniline donnent par oxydation des verts; les produits amidés correspondants ont pour ainsi dire la même nuance [1][2].

La position des groupes méthyle dans les noyaux benzoliques du triphénylméthane exerce également une influence sur la nuance des colorants du triphénylméthane. Si nous substituons les trois hydrogène en para dans le triphénylméthane par les groupes amide, nous obtenons la pararosaniline. Si nous voulons introduire maintenant des groupes méthyle dans les noyaux, il ne reste pour eux, que deux positions possibles: ils peuvent se placer en ortho ou bien en méta vis-à-vis du carbone fondamental.

Parlons d'abord de la position méta: le dérivé le plus simple est la rosaniline ordinaire; elle dérive de la pararosaniline par introduction d'un méthyle en méta vis-à-vis du carbone fondamental et p. c. en *ortho* vis-à-vis d'un amide. Ce groupe n'affaiblit pas du tout la puissance colorante, au contraire, il rend le colorant plutôt plus riche. Nous pouvons ainsi introduire deux, jusqu'à six méthyle en ortho vis-à-vis des trois amide de la pararosaniline et nous obtenons toujours des matières colorantes rouges, très analogues à la fuchsine [3].

Nous voyons, que les méthyle en ortho n'altèrent pas les nuances, et que les bases ainsi constituées sont de vrais colorants. Reste l'autre alternative; le méthyle peut être placé en méta vis-à-vis du groupe amide et par conséquent en ortho vis-à-vis du carbone fondamental.

Nous connaissons des matières colorantes avec des méthyle en méta vis-à-vis du groupe amide: la rosaniline, préparée par oxydation de l'orthoxylidine:

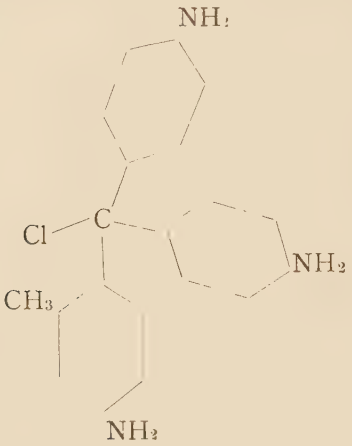


[1]) E. O. Fischer Berl. Ber. XII 800.

[2]) E. et O. Fischer Berl. Ber. XV 682. O. Fischer et C. Schmidt Berl. Ber. XVII 1889.

[3]) Nœlting, Berl. Ber. XXII 2573.

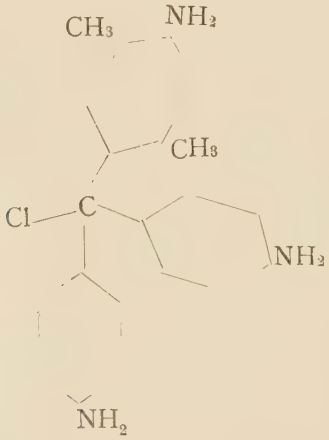
avec deux molécules d'aniline possède la constitution :



Il existe une autre rosaniline, ayant deux méthyle en méta dans le même noyau.

Elle a été préparée par oxydation de l'isocumidine de Nœlting et Forel avec deux molécules d'aniline [1]).

Voici sa constitution :



Les dérivés monométaméthylés du triphénylméthane ont été aussi préparés dernièrement par la condensation de tétra-

[1]) Nœlting, Berl. Ber XXII 2573.

méthyldiamidobenzhydrole de Michler avec des amines métasubstituées, telles que métatoluidine, diméthylmétatoluidine, paraxylidine, v. orthoxylidines et autres [1]).

Par oxydation de ces leucobases on obtient des matières colorantes violettes, analogues au violet de méthyle ou au violet cristallisé.

Nous avons vu ainsi, que les dérivés monométhylés en méta sont de vrais colorants. Il nous a paru intéressant de compléter cette nouvelle série de colorants rouges et violets par les colorants verts de la famille du vert malachite, substitués également en méta par un méthyle.

Par analogie, il nous a paru probable, que ces dérivés existeraient, et seraient de vrais colorants.

Nous avons pu en effet les obtenir. Pour les préparer, nous avons choisi la condensation hydrolique. Un hydrol n'ayant qu'un amide diméthylé en para condensé avec des amines métasubstituées devrait mener aux dérivés voulus.

Le p-nitrodiméthyl-p-amidobenzhydrol d'Albrecht, facile à préparer à l'état de pureté, nous a paru être un bon point de départ pour nos essais.

Nous l'avons condensé avec la métatoluidine, la diméthylmétatoluidine et la diéthylmétatoluidine. Les leucobases obtenues ont donné par oxydation des matières colorantes vertes, analogues au vert malachite. Après réduction elles ont fourni par oxydation des violets.

Ces essais terminés, nous avons voulu aller plus loin, préparer les leucobases dimétaméthylés, pour contrôler encore une fois ce fait généralement admis, que les dérivés du triphénylméthane ayant deux méthyle en méta dans deux noyaux différents ne peuvent pas être des colorants.

Les expériences de Rosensthiel et Gerber [2]), qui n'ont pas obtenu de fuchsine par oxydation de la paratoluidine avec la métatoluidine et les bases analogues, et les travaux de Fischer [3]) sur la condensation de la diméthylmétatoluidine avec la ben-

[1]) Loc. cit. 2580.

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] 2, 331.

[3]) Berl Ber. XIII, 807.

zaldehyde, et de Kock [1]) sur la condensation de la p-nitrobenzaldehyde et de la diméthylmétatoluidine parlent en faveur de cette théorie.

Pour nos essais, nous avons condensé la métanitrobenzaldehyde et l'orthonitrobenzaldehyde avec la diméthylmétatoluidine et nous avons obtenu, en oxydant les leucobases, un fort rendement en colorants verts. Ce fait inattendu nous a déterminé à préparer de nouveau les bases de Fischer et de Kock et à étudier les meilleures conditions de leur oxydation. Ici aussi nous avons pu constater une formation de vraies matières colorantes vertes, tirant bien sur coton mordancé au tannin.

En réduisant la leucobase de Kock et en oxydant le produit de réduction, nous avons obtenu une belle matière colorante violette. La condensation de la paranitrobenzaldehyde avec la diéthylmétatoluidine donne une leucobase, qui s'oxyde également en vert. Réduite, elle donne un violet.

Finalement nous avons condensé la diméthylparamidobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine et nous avons constaté, que la leucobase obtenue s'oxyde en un beau violet très bleu.

Avant de commencer la description de la partie expérimentale de notre travail, qu'il nous soit permis de décrire les préparations de quelques matières premières, employées pour nos condensations.

La métatoluidine a été préparée par élimination du groupe amide de la métanitroparatoluidine et réduction du métanitroluol ainsi obtenu. La nitrotoluidine a été dissoute dans l'alcool absolu et diazotée avec le nitrite d'amyle en présence de deux parties d'acide sulfurique. Cette méthode donne 70% de la théorie en métanitrotoluol. 400 gr. de métanitroparatoluidine ont donné 250 gr. de métanitrotoluol; celui-ci a été réduit par la limaille de fer et acide acétique.

La diméthylmétatoluidine a été préparée par la méthylation de la métatoluidine avec l'iodure de méthyle et le carbonate de soude en solution aqueuse. L'iodométhylate a été cristallisé de l'eau et décomposé ensuite par l'oxyde d'argent

[1]) Berl. Ber. XX, 1563.

humide, fraîchement précipité: cette méthode de préparation donne une garantie complète de la pureté du produit.

La diéthylmétatoluidine a été préparée de la même manière.

Le paranitrodiméthylparamidobenzhydrol a été préparé d'après les indications d'Albrecht [1]). Nous avons pu remarquer, que la condensation se fait déjà au bain-marie, ce qui rend inutile de chauffer le mélange d'aldehyde et de diméthylaniline à 120°.

La diméthylparamidobenzaldéhyde a été préparée en décomposant par l'alcali le produit de la condensation du chloral avec la diméthylaniline [2]). On obtient un produit plus pur, en décomposant graduellement le produit de condensation, qui est un chlorhydrate: une molécule d'alcali met la base en liberté; elle est pure et cristallisée; le second la décompose, en dégageant le chloroforme et en donnant naissance à la diméthylparamidobenzaldéhyde.

Condensation du p-nitrodiméthylparamidobenzhydrol avec la métatoluidine.

Cette condensation marche bien au bain-marie en présence d'acide chlorhydrique aqueux. 26 gr. d'hydrol et 20 gr. de métatoluidine, ce qui constitue un excès, ont été dissous dans 40 gr. d'acide chlorhydrique, dilué avec 40 gr. d'eau. Le mélange a été chauffé plusieurs heures au bain-marie, ensuite la solution a été rendue alcaline et l'excès de métatoluidine distillé à la vapeur d'eau. Le produit de condensation s'est précipité sous forme d'une masse brun foncé; il a été filtré, lavé et séché au bain-marie. Traité à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, il abandonne les impuretés, telles qu'un peu d'hydrol non condensé, qui est très facilement soluble dans l'alcool. Le produit pur cristallise de l'alcool en belles aiguilles jaunes, il fond à 169°; il est très difficilement soluble dans l'alcool, plus facilement dans l'éther, la benzine et la ligroïne.

Cette base forme un chlorhydrate, cristallisant en feuillettes jaunes, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther.

[1]) Albrecht Berl. Ber. XXI 3294.
[2]) Bœssneck Berl. Ber. XVIII 1516, ibid. XIX 365.

On peut obtenir le chlorhydrate pur, en dissolvant la base dans l'éther absolu et en introduisant dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique sec. Le sel se précipite en feuillettes blanches.

Analyse.

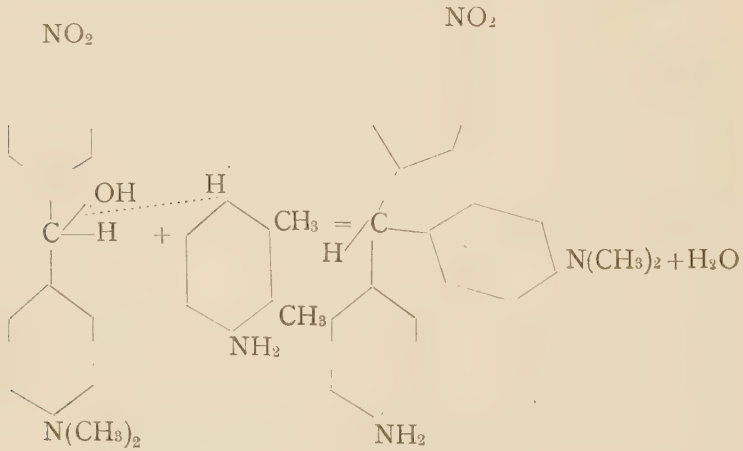
0,3125 gr. de substance ont donné:
0,8360 gr. de CO_2 et
0,18475 gr. d'eau.

	Trouvé	Calculé
C	72,96	73,13
H	6,57	6,37

Dosage d'Az.

0,2560 gr. de substance ont donné 26,6 cc. d'Az. humide à 21° et 744 mm. Trouvé 11,85 %
Calculé 11,63 %

Ces résultats analytiques nous démontrent, que le corps en question est un dérivé du triphénylméthane et qu'il se forme par la copulation d'une molécule de l'hydrol et d'une molécule d'amine avec élimination d'une molécule d'eau. La formule suivante explique la réaction:



Oxydation de la base.

L'oxydation de cette base présente un certain intérêt: premièrement nous avons ici un dérivé du triphénylméthane avec un méthyle en méta vis-à-vis du groupe amide, et comme nous le savons, l'influence de ce groupe en méta n'a pas encore été étudiée pour les dérivés diamidés du triphénylméthane

Deuxièmement nous avons deux groupes amidés en para dont seulement l'un est diméthylé.

L'essai d'oxydation doit répondre dans ce cas à deux questions : si le groupe méthyle n'enlève pas le pouvoir colorant au dérivé diamidé, et quelle nuance donne un corps diamidé et substitué seulement dans un des deux groupes amidés.

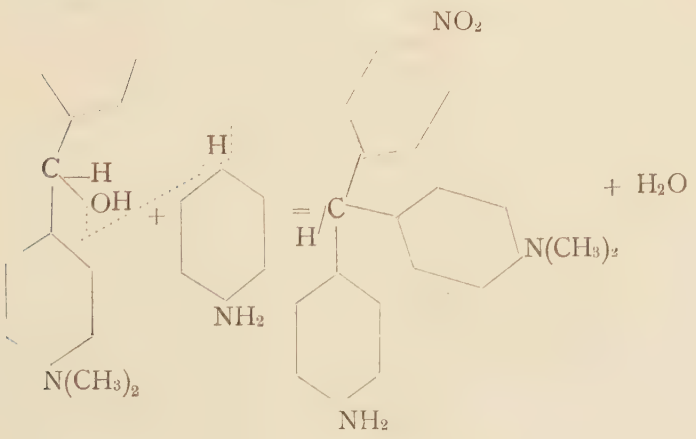
La base ne s'oxyde pas au chloranile à froid; à chaud elle donne un colorant vert.

Le bioxyde de plomb et l'acide acétique cristallisable donnent le même résultat à froid, que le chloranile à chaud. On obtient nettement un colorant vert, d'une nuance beaucoup plus jaune, que le vert malachite. Oxydée quantitativement avec le feroxyde de plomb et l'acide acétique, la base donne un fort rendement en colorant. 2 % produisent sur le coton mordancé en tannin des nuances foncées. Les teintes ainsi obtenues se distinguent par leur solidité remarquable au savon, en comparaison avec les autres dérivés verts du triphénylméthane.

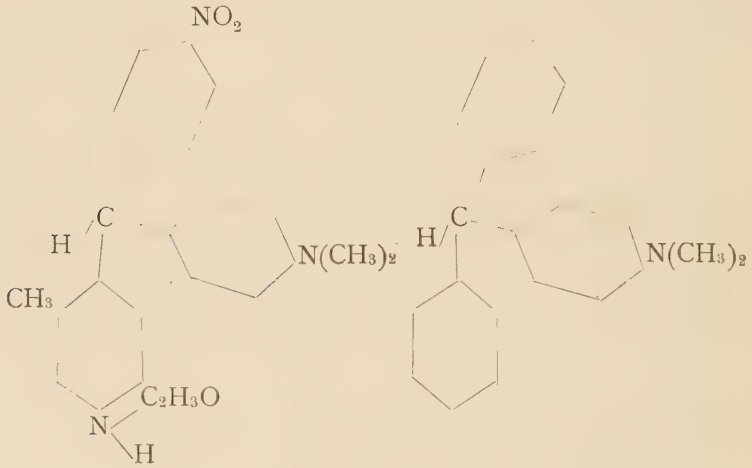
Nous voyons donc qu'un groupe CH_3 en méta n'altère pas le moins du monde le pouvoir colorant de la base diamidée, et que la substitution d'un seul groupe amidé par les méthyle dont le diamidodiphénylméthane suffit pour produire un colorant vert.

Nous avons pu constater le même fait, en condensant la p-nitrodiméthyl-p-amidobenzhydrol avec l'aniline. En oxydant cette leucobase, nous avons obtenu également un colorant vert (voir l'introduction).

Ici la réaction s'effectue d'après la formule suivante :



La base acétylée avec l'anhydride acétique et oxydée ensuite par le bioxyde de plomb et l'acide acétique, donne un résultat négatif, pas de traces de colorant. Au chloranile elle s'oxyde assez bien à chaud et donne un colorant rouge, analogue à celui obtenu par oxydation de diméthylparamidotriphénylméthane. Ce résultat concorde avec la théorie, le dérivé acétylique ne contient qu'un groupe amide diméthylé, et, comme propriétés, il doit correspondre tout à fait au diméthylparamidotriphénylméthane. La formule montre assez clairement ce fait :



Dérivé acétylique Diméthylparamidotriphénylméthane

Le colorant obtenu tire en rouge très orangé sur coton mordancé en tannin. (Comp. l'introduction).

Réduction de la base nitrée.

La réduction de la base nitrée s'effectue nettement avec l'étain et l'acide chlorhydrique. On obtient par précipitation du chlorhydrate avec l'alcali une base blanche, soluble dans l'éther avec une belle fluorescence verte. Elle cristallise de ce dissolvant en feuillettes opaques légèrement colorées en violet. Elle fond à 96° en se décomposant. La réduction avec le zinc et l'acide acétique cristallisable donne aussi de bons résultats. En dissolvant la base nitrée dans l'acide acétique, on obtient une solution verte, si on ajoute de la poudre de zinc à froid,

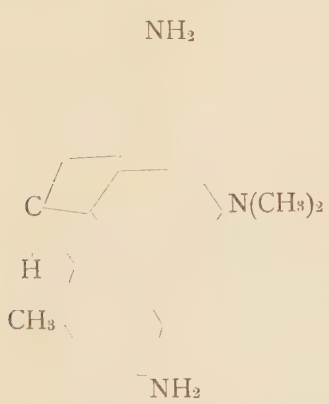
la masse se chauffe très considérablement d'elle-même, la coloration verte disparaît pour faire place à un bleu violacé. En chauffant la masse jusqu'à décoloration complète et précipitant ensuite avec l'ammoniaque à froid, on obtient un produit blanc grisâtre, facilement soluble dans la benzine et la ligroïne. L'éther en extrait la matière pure et laisse un résidu noir, composé de matières résineuses. La solution éthérée additionnée de ligroïne et évaporée dans le vide donne la base blanche légèrement colorée en violet.

Analyse de la leucobase.

0,2250 gr. de substance ont donné 0,6155 gr. d'acide carbonique et 0,15475 gr. d'eau.

	Trouvé	Calculé
C	74,61 %	74,78
H	7,64	7,46

Le résultat analytique concorde avec la formule:



Oxydation de la base réduite.

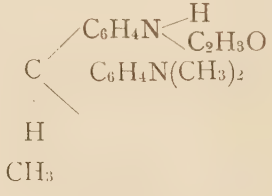
La base réduite, oxydée par le bioxyde de plomb et l'acide acétique, donne une matière colorante violette d'une nuance assez rouge. Ici le groupe méthyle n'influe pas du tout sur la nuance.

Ce colorant tire sur coton mordancé en tannin en violet très rouge, ce qui s'explique par le fait, qu'il n'y a ici qu'un des trois groupes amides qui soit diméthylé.

Acétylisation de la base réduite.

Il nous a paru intéressant d'acétyler le produit de réduction et d'étudier le caractère du colorant obtenu par oxydation.

Pour l'acétylisation la base a été chauffée au réfrigérant à reflux avec l'anhydride acétique pendant deux heures. Le dérivé acétylique a été isolé, en ajoutant avec précaution de l'eau glacée. Il se précipite en flocons blancs. Il a été filtré, séché et cristallisé de l'alcool. Il fond à 130° avec décomposition. Le dosage d'azote concorde avec la formule d'un dérivé diacétylique :



0,3890 gr. de substance ont donné 35,6 cc. d'Az. humide à 23° et 740 mm.

	Trouvé	Calculé
N	10,64 %	10,12 %

L'oxydation du dérivé acétylique avec le bioxyde de plomb et l'acide acétique donne un résultat négatif.

Avec le chloranile il s'oxyde bien à chaud, en donnant un colorant rouge, qui tire sur coton mordancé en tannin en rouge un peu violacé.

Désacétylé avec acide chlorhydrique concentré le colorant rouge se transforme en colorant violet. Ces essais nous confirment encore le fait, que les dérivés du triphénylméthane ne contenant qu'un seul groupe amidé diméthylé en para, donnent par oxydation des colorants rouges.

Condensation de la p-nitrodiméthyl-p-amidobenzhydrol avec la diméthylmétatoluidine.

L'hydrol réagit très facilement et très nettement avec la diméthylmétatoluidine et donne une leucobase très bien cristallisée.

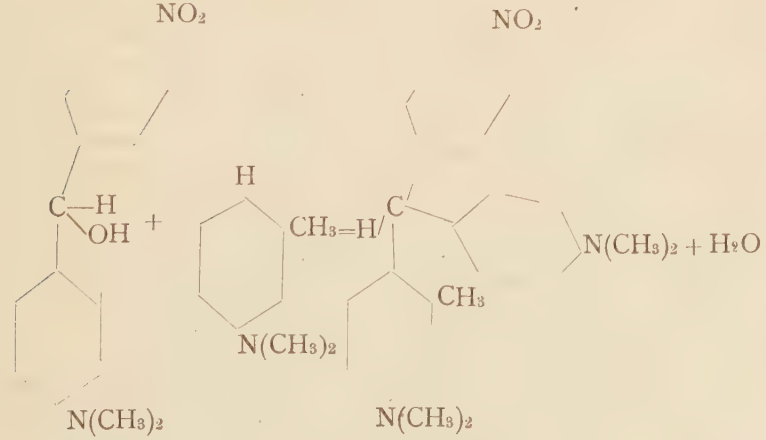
6 gr. d'hydrol
15 » de diméthylmétatoluidine (excès)
10 » d'acide chlorhydrique
10 » d'eau

ont été mélangés et chauffés au bain-marie pendant une journée. La condensation ainsi achevée, la masse a été neutralisée par l'alcali, l'excès de diméthylmétatoluidine chassé à la vapeur d'eau, et le produit de condensation, une poudre jaune cristalline, filtré, lavé, séché et cristallisé dans l'éther. Il est soluble aussi dans l'alcool et la benzine. De l'éther il cristallise en belles feuillettes jaunes, il fond à 193°.

Dosage d'Azote.

0,2025 gr de substance ont donné 19,6 cc. d'az. à 24° et 736 mm.
= 10,55 %, calculé 10,53 %.

La composition concorde tout à fait avec la formule déduite de la condensation.



Oxydation de la base nitrée.

En regardant la formule de constitution de notre base, nous remarquons facilement, qu'elle n'est que le vert malachite paranitré, ayant encore un groupe méthyle en méta vis-à-vis du groupe amide diméthylé.

Sachant que ce groupe n'influe pas par lui-même sur la nuance, nous avons espéré obtenir par oxydation un vert, analogue à celui obtenu par condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylaniline et oxydation de la leucobase obtenue.

En effet la base oxydée au chloranile ou au bioxyde de plomb donne un colorant, tirant sur coton mordancé en tannin en nuance verte, très belle et très vive.

Réduction de la base nitrée.

La base nitrée a été dissoute dans l'acide acétique glacial et réduite avec l'étain et acide chlorhydrique. Elle a été chauffée pendant quelque temps au bain de sable, la solution découlée de l'excès d'étain, l'étain précipité par l'hydrogène sulfuré, la solution filtrée, concentrée et la base mise en liberté par l'ammoniaque. Elle se précipite en flocons blancs, se colorant à l'air légèrement en violet.

Elle est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne etc. Elle n'a pu être obtenue à l'état de pureté complète. Elle fondait à 80°.

Les résultats d'analyse différaient de la théorie d'un pour 100.

Oxydation de la base.

La leucobase s'oxyde très nettement au bioxyde de plomb et à l'acide acétique, elle donne un beau colorant violet, de la nuance du violet de méthyle.

Condensation du p-nitrodiméthyl-p-amidobenzhydrol avec la diéthylmétatoluidine.

6 gr. d'hydrol et 15 gr. de diéthylmétatoluidine ont été dissous dans 10 gr. d'acide chlorhydrique dilué avec 10 gr. d'eau et chauffés au bain-marie pendant 24 heures. Après ce temps la solution a été rendue alcaline, l'excès de toluidine chassé à la vapeur d'eau, et le produit de condensation filtré, lavé, séché et cristallisé de l'alcool. Belles aiguilles jaunes. Point de fusion 165 — 166°.

Analyse.

0,2235 de substance ont donné:

0,6125 gr. de CO_2

0,1510 gr. de H_2O.

	Calculé:	Trouvé:
C.	74,82	74,75
H.	7,43	7,49.

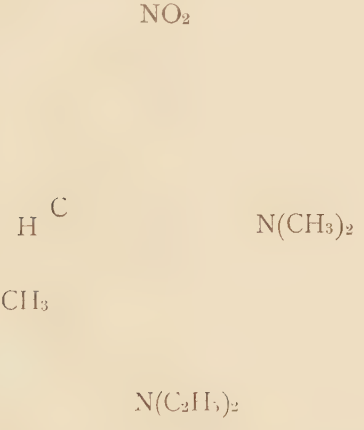
Dosage d'Az.

0,25845 gr. de substance ont donné 24 cc. d'Az. humide à 22° et 732 mm.

Calculé:	Trouvé:
10,07 %	10,15 %

Oxydation de la base nitrée.

La base nitrée a la constitution suivante:



D'après la théorie elle doit donner un colorant vert par oxydation, analogue à la base précédente méthylée.

En effet le bioxyde de plomb et le chloranile transforment la leucobase en un colorant vert, qui tire bien sur coton mordancé en tannin.

Oxydation de la base réduite.

La petite quantité disponible de la base nitrée ne nous a pas permis d'isoler, de purifier et d'analyser le produit de réduction.

L'essai qualitatif a montré, que la base réduite s'oxyde à la perfection, comme la base méthylée, et donne un violet, d'une nuance très semblable au précédent.

Condensation de la benzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine[1])

Fischer et Riedel ont condensé la benzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine et constaté, que la leucobase formée ne peut pas être transformée en colorant.

Nous avons préparé la base exactement d'après le procédé de ces chimistes. Nous avons mélangé 10 gr. de diméthylmétatoluidine et 4 gr. de benzaldéhyde avec le chlorure de zinc et chauffé ce mélange non à 120°, mais seulement au bain-marie; la condensation s'y fait très bien et le produit isolé se laisse purifier facilement par recristallisation de l'alcool ou de la ligroïne pure. Il fond à 123°.

Oxydé avec le bioxyde de plomb ou avec le chloronile à chaud il donne un fort rendement en colorant vert.

Il a été oxydé quantitativement et comparativement avec la leucobase du vert malachite. 2 % du colorant, obtenu par oxydation de la base Fischer, produisent sur le coton des nuances vertes assez foncées, plus jaunes, que le vert malachite.

Analyse.

0,2111 gr. de substance ont donné 13,7 cc. d'azote à 17c et 743 mm.

Trouvé:	Calculé:
7,36 %	7,82 %

Condensation de la paranitrobenzaldéhyde diméthylmetatoluidine.[2])

Il y a trois ans Kock a préparé une leucobase, en condensant la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine. En se basant sur le fait, généralement admis, que les dérivés dimétaméthylés du triphénylméthane ne sont pas des colorants, il n'a pas essayé d'oxyder sa leucobase nitrée.

Nous avons préparé la base de Kock, en changeant seulement les conditions de la condensation. Nous avons trouvé,

[1]) Fischer et Riedel, Berl. Ber. XIII, 807.
[2]) Kock Berl Ber. XX, 1562.

que l'acide sulfurique concentré, comme agent de condensation, donne des résultats excellents.

Nous avons dissous 12 gr. de paranitrobenzaldéhyde pur dans 100 gr. d'acool absolu et nous y avons ajouté 25 gr. de diméthylmétatoluidine et 15 gr. d'acide sulfurique concentré. Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant une journée et demie, ensuite l'alcool a été distillé, la masse versée dans l'eau et la base précipitée par l'alcali: elle formait une masse compacte solide et cristalline. L'excès de diméthylmetatoluidine a été distillé à la vapeur d'eau, la base filtrée, lavée, séchée et purifiée par ébullition répétée avec de l'alcool, qui enlève les impuretés. Le résidu, lavé à l'alcool a été cristallisé d'un mélange d'alcool et de benzine. Le point de fusion 224° concorde avec celui indiqué par Kock. Le produit est très difficilement soluble dans l'alcool, un peu plus facilement dans la benzine et l'éther.

Analyse:

0,2415 gr. de substance ont donné:
0,6610 gr. de CO_2
0,1580 d'eau

	Trouvé:	Calculé:
C.	74,65 %	74,44 %
H.	7,26 »	7,19 »

Dosage d'azote

0,2194 gr. de substance ont donné 21,2 cc. d'Az. humide à 24° et 744 mm.

Trouvé:	Calculé:
10,65 %	10,42 %

Oxydation de la base.

La base de Kock oxydée au bioxyde de plomb et à l'acide acétique ou au chloranile se transforme en un vrai colorant vert. 2 % de ce colarant produisent sur coton mordancé en tannin des nuances vertes assez foncées.

Réduction de la base.

6 grammes de la base nitrée ont été dissous dans l'acide acétique glacial et réduits avec l'éther et l'acide chlorhydrique; l'étain a été éliminé par H_2S et la base mise en liberté par

l'ammoniaque diluée. Elle se précipite en flocons blancs, elle est soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, la ligroïne etc. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches, très hygroscopiques. Elle cristallise de l'alcool en feuillettes blanches, fusibles à 140°. (Kock 139°).

Analyse.

0,1595 gr. de substance ont donné:

0,4690 gr. de CO_2

0,1225 gr. de H_2O

	Trouvé:	Calculé:
C.	80,25 %	80,43 %
H.	8,52 »	8,31 »

Dosage d'azote.

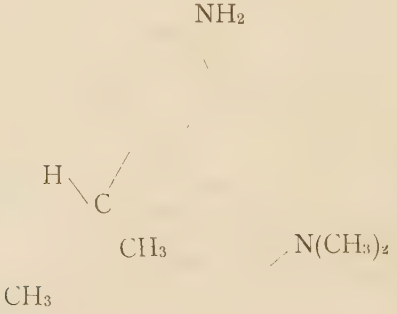
S = 0,2736 gr.

Az. = 28,8 cc.	Trouvé:	Calculé:
$t^0 = 25^0$	11,49 %	11,26 %

Hauteur bar. = 746 mm.

Oxydation de la base réduite.

La base réduite est un dérivé triamidé et tétraméthylé du triphénylméthane de la constitution suivante:



Oxydée avec le bioxyde de plomb et l'acide acétique, elle se transforme en un beau colorant violet. 2 % produisent sur coton mordancé en tannin un beau violet foncé. Kock n'a remarqué qu'une coloration rougeâtre avec le chloranile.

Le chloranile ne réagit ainsi qu'à froid: à chaud il oxyde également la leucobase en violet.

La base réduite acétylée et oxydée donne un colorant vert. Elle se saponifie par les acides et les alcalis et même par le savon, et donne alors le colorant violet.

Condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diéthylmétatoluidine.

Cette condensation a été faite comme celle de la paranitrobenzaldéhyde et de la diméthylmetatoluidine

6 gr. de paranitrobenzaldéhyde
15 gr. de diéthylmetatoluidine
9 gr. d'acide sulfurique concentré et
50 gr. d'alcool absolu

ont été chauffés ensemble au bain-marie pendant une journée. La masse a été versée dans l'eau, l'alcool distillé, la solution rendue alcaline et l'excès de diéthylmétatoluidine chassé à la vapeur d'eau. La base a été filtrée, lavée, séchée et cristallisée de l'alcool.

Belles aiguilles jaunes, point de fusion 155°.

Analyse.

0,1950 grammes de substance ont donné:

0,54125 gr. de CO_2
0,145 gr. d'eau.

	Trouvé:	Calculé:
C.	75,70 %	75,81 %
H.	8,22 »	8,06 »

Dosage d'Azote.

0,25675 gr. de substance ont donné 21,6 cc. d'Az. à 22° et 736 mm.

	Trouvé:	Calculé;
Az.	9,22 %	9,15 %

Oxydation de la base nitrée.

Le bioxyde de plomb en solution acétique donne une matière colorante verte, qui tire bien sur coton mordancé en tannin. 2 % produisent des nuances tout à fait foncées.

Oxydation de la base réduite.

La base réduite, oxydée avec le bioxyde de plomb et l'acide acétique cristallisable, donne un beau colorant violet, très semblable à celui obtenu avec la base méthylée.

Condensation de la métanitrobetzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine.

La condensation marche très bien en solution alcoolique absolue, en présence d'acide sulfurique concentré.

6 gr. de métanitrobenzaldéhyde, 15 gr. de diméthylmétatoluidine, 9 gr. d'acide sulfurique concentré et 50 gr. d'alcool absolu ont été mélangés et chauffés ensemble au bain-marie pendant 24 heures. L'alcool a été distillé, la masse versée dans l'eau, rendue alcaline, et l'excès de diméthylmétatoluidine distillé à la vapeur d'eau.

Le produit de condensation a été filtré, lavé, séché. C'est une poudre jaune, assez facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Cristallise de la benzine en petites aiguilles jaunes d'or, ou mieux encore de l'éther; son point de fusion est de 170°. L'analyse élémentaire concorde avec la constitution suivante:

Combustion.

0,1535 gr. de substance ont donné:

0,4175 gr. de CO_2

0,10225 gr. de H_2O.

	Trouvé:	Calculé:
C.	74,22 %	74,44 %
H.	7,40 »	7,19 »

Dosage d'azote.

0,1795 gr. de substance ont donné 18 cc. d'azote humide à 22° et 738 mm.

	Trouvé:	Calculé:
Az.	10,96 %	10,42 %

Oxydation de la base.

La formule de constitution de notre base nous montre, qu'elle ne diffère de la leucobase du vert malachite métanitré, que parce qu'elle contient deux méthyle en méta vis-à-vis des deux groupes amidé.

En oxydant notre leucobase avec le bioxyde de plomb et l'acide acétique, nous avons pu constater, qu'elle s'oxyde à la perfection et donne un très beau colorant vert. Oxydée quantitativement et teinte comparativement avec la leucobase du vert malachite métanitré, elle donne avec 1 1/2 % de colorant des nuances très foncées, exactement comme le vert malachite métanitré, seulement un peu moins bleues. Les teintes se distinguent par leur grande solidité au savon.

Réduction de la base nitrée.

En dissolvant la base dans l'acide acétique glacial et en réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une base blanche, soluble dans l'éther, et cristallisante en petites feuillettes, qui fondent à 131°.

Analyse.

0,2325 de substance ont donné:

0,6840 gr. de CO_2

0,1780 gr. de H_2O.

	Trouvé:	Calculé:
C.	80,25 %	80,43 %
H	8,50 »	8,31 »

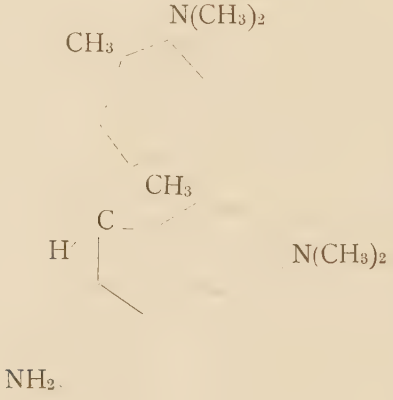
Dosage d'azote

0,2757 gr. de substance ont donné 28,2 cc. d'azote à 23° et 744 mm.

	Trouvé:	Calculé:
Az.	11,29 %	11,26 %

Oxydation de la base réduite.

La base réduite donne par oxydation, comme la leucobase du vert malachite métamidée, un vert. La base réduite est un dérivé triamidé du triphénylmethane, mais un groupe NH_2 est en méta vis-à-vis du carbone fondamental, et ne peut pas influer sur la nuance. Voici la constitution de notre base:



Condensation de l'orthonitrobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine.

Pour la condensation on mélange:

6 gr. d'orthonitrobenzaldéhyde
15 gr. de diméthylmétatoluidine
9 gr. d'acide sulfurique concentré
et 50 gr. d'alcool absolu.

On chauffe le mélange au bain-marie pendant une journée, on distille ensuite l'alcool, verse dans l'eau, rend alcalin et élimine l'excès de diméthylmétatoluidine à la vapeur d'eau.

Le produit de condensation est filtré, lavé, séché et traité par la ligroïne pure, qui ne dissout pas les impuretés et laisse la base pure après évaporation dans le vide. La base a été lavée à la ligroïne et à l'alcool et séchée. Elle se dissout aussi dans l'éther avec une fluorescence verdâtre. Elle fond à 146°.

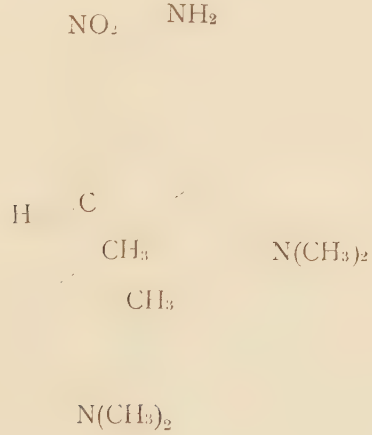
Dosage d'azote.

0,1494 gr. de substance ont donné 13,4 cc. d'azote à 25° et 746 mm.

Trouvé:	Calculé:
10,77 %	10,42 %

Oxydation de la base.

La base n'est autre que la leucobase du vert malachite orthonitré, ayant encore deux méthyle en méta, ce que montre la formule suivante:



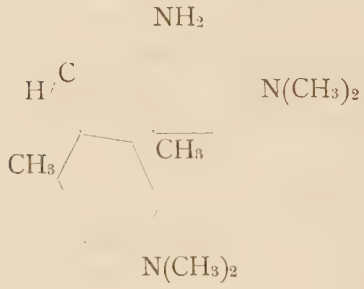
Elle s'oxyde aussi bien, que le dérivé métanitré. Par oxydation elle donne un très beau colorant vert, d'une nuance assez bleuâtre.

Réduction de la base nitrée.

La réduction se fait avec l'acide acétique glacial, l'étain et l'acide chlorhydrique. La base réduite libre est instable, elle s'oxyde et se décompose presque spontanément à l'air,

en donnant des produits résineux. En acétylant le chlorhydrate avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, on obtient une base stable, qui donne par oxydation nettement un colorant vert.

La base réduite est un dérivé triamidé, mais il n'y a que deux groupes amidés, qui soient en para, le troisième est en ortho vis-à-vis du carbone fondamental. Voici sa constitution :



Condensation de la diméthylparamidobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine.

La diméthylparamidobenzaldéhyde se condense avec les amines, en donnant des dérivés du triphénylméthane. Il nous a paru intéressant de la condenser avec la diméthylmétatoluidine, d'oxyder la leucobase et de comparer la nuance du colorant avec celle du violet cristallisé.

Pour la condensation.

3 gr. d'aldéhyde
6 gr. de diméthylmétatoluidine
4 gr. d'acide sulfurique concentré
et 25 gr. d'alcool absolu

ont été chauffés au bain-marie. L'alcool a été distillé, la masse versée dans l'eau, rendue alcaline et l'excès d'amine et d'aldéhyde chassé à la vapeur d'eau.

La base a été filtrée et séchée. Elle forme des flocons blancs, qui s'oxydent légèrement à l'air.

Elle est facilement soluble dans tous les dissolvants et fond vers 95°.

Le picrate cristallise en très belles aiguilles jaunes d'or, il est insoluble dans l'alcool absolu, plus facilement soluble dans l'alcool ordinaire, facilement soluble dans l'eau.

On le prépare, en mélangeant la solution de la base dans l'alcool absolu et chaud avec une solution d'acide picrique dans le même véhicule. En abandonnant ce mélange on obtient de très beaux cristaux de picrate.

En mélangeant les solutions à froid, on obtient le picrate, sous forme d'un précipité jaune, amorphe.

Le picrate, chauffé avec l'ammoniaque, régénère la base pure, celle-ci analysée donne des résultats concordants avec la théorie.

Combustion.

0,1450 gr. de substance ont donné:

0,4304 gr. de CO_2

0,1180 gr. de H_2O.

	Calculé:	Trouvé:
C.	80,80 %	80,95 %
H.	8,73 »	9,07 »

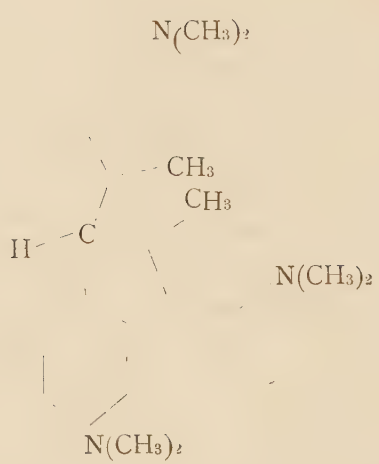
Dosage d'azote.

02665 gr. de substance ont donné 26,2 cc. d'azote à 24° et 740 mm.

	Calculé:	Trouvé:
Az.	10,47 %	10,84 %

Oxydation de la base.

La base ne diffère de la leucobase du violet cristallisé que par deux méthyle en méta vis-à-vis des deux amide.



Elle donne par oxydation un beau violet, plus bleu encore que le violet cristallisé.

Sur la condensation des hydrols avec les amines parasubstituées.

Les alcools du diphénylméthane, les benzhydrols, ont la propriété de se condenser nettement avec les amines aromatiques, en donnant les dérivés du triphénylméthane.

La découverte de cette réaction est due à Mr. Kern, qui a condensé le tétraméthyldiamidobenzhydrol de Michler avec un grand nombre d'amines primaires, secondaires et tertiaires et qui a essayé de rendre cette réaction industrielle[1]).

Les amines simples, c. a. d. pas substituées dans le noyau, se condensent très nettement avec l'hydrol, généralement déjà au bain-marie, en présence d'acide chlorhydrique aqueux.

La question, comment se comporteraient les amines substituées en para, restait complètement ouverte jusqu'à ces derniers temps. Les travaux de MM. Noelting et Polonovsky[2]) l'ont résolue.

Ces chimistes ont condensé la tétraméthyldiamidobenzhydrol avec la paratoluidine. A priori on attendait ici deux

[1]) Brevet allemand du 23 octobre 1883, Friedländer 75.

[2]) Expériences inédites, qui seront prochainement publiées.

dérivés isomères: la place en para étant substituée, le groupe NH_2 pouvait se placer en ortho ou en méta vis-à-vis du carbone fondamental. En fait, en condensant la paratoluidine avec l'hydrol dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire, en présence d'acide chlorhydrique aqueux, on obtient un dérivé ortho. Sa constitution a été démontrée par sa transformation dans le dérivé hydroxylé correspondant.

En condensant la paratoluidine avec l'hydrol en présence d'un grand excès (10—15 parties) d'acide sulfurique concentré, on dirige le groupe NH_2 en méta vis-à-vis du carbone fondamental. La constitution de ce dérivé a été établie également par transformation dans le dérivé oxy correspondant.

Il nous a paru intéressant d'augmenter la série de ces nouveaux dérivés par la condensation du p-nitrodiméthylparamidobenzhydrol avec la paratoluidine.

Jusqu'à présent nous avons étudié le dérivé méta, obtenu par condensation en présence d'acide sulfurique concentré.

Pour la condensation 27,2 gr. d'hydrol finement pulvérisé ont été introduits dans 300 gr. d'acide sulfurique concentré; quand la dissolution était complète, 20 gr. de paratoluidine pure ont été ajoutés et le mélange chauffé au bain-marie d'abord très légèrement, ensuite à 60—70° pendant une journée et demie. Après ce temps la masse a été versée dans l'eau, et la base précipitée par l'alcali concentré, elle formait un précipité rouge cristallin. L'excès de paratoluidine a été distillé à la vapeur d'eau, la base filtrée, lavée et séchée. Chauffée avec de l'alcool elle abandonne un peu d'impuretés ainsi que l'hydrol non condensé, très facilement soluble dans ce dissolvant. Le résidu insoluble a été filtré, lavé à l'alcool et cristallisé de l'alcool et de la benzine: aiguilles jaunes, fondant à 202°, très difficilement solubles dans l'alcool, plus facilement dans la benzine, l'éther et la ligroïne.

Analyse.

0,2560 gr. de substance séchée dans le vide ont donné:

0,6895 gr. de CO_2

0,1525 gr. d'eau.

	Calculé:	Trouvé:
C.	73,13 %	73,45 %
H.	6,37 »	6,62 »

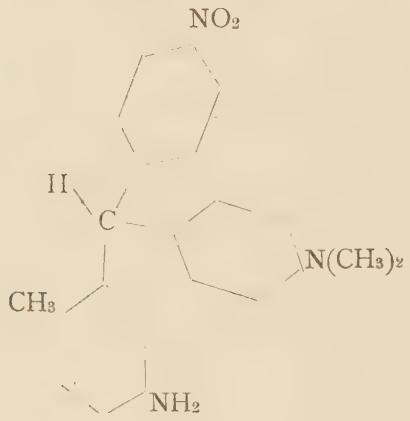
Dosage d'azote.

0,18550 gr. de substance ont donné 19,5 cc. d'azote humide à 17° et 744 mm.

= 12,14 % d'Az

Calculé: 11,63.

L'analyse élémentaire concorde avec la formule déduite de la condensation. La constitution de la base, comme d'un dérivé méta, ressort comme fait d'analogie des travaux mentionnés de MM. Noelting et Polonovsky. Voici sa formule:



Essai d'oxydation de la base.

En regardant la formule de constitution de cette base, nous voyons qu'elle possède un groupe NH_2 diméthylé en para vis-à-vis du carbone fondamental. On devait s'attendre à ce qu'elle donnât par oxydation un colorant rouge, analogue à celui obtenu par oxydation du diméthylparamidotriphénylmethane et des bases analogues. La base oxydée au bioxyde de plomb ou au chloronile donne des traces de colorant brun, qui tire très faiblement sur coton mordancé en tannin. C'est probablement le groupe NH_2 en méta, qui empêche la base de s'oxyder nettement.

Nous avons eu l'idée de neutraliser son action, en l'acétylant.

La base nitrée a été acétylée avec l'anhydride acétique au bain-marie; le dérivé acétylique a été isolé et purifié par cristallisation d'un mélange de la benzine et de la ligroïne.

Oxydé au bioxyde de plomb il n'a pas donné trace de colorant.

Avec le chloronile nous avons pu obtenir une grande quantité de colorant rouge. Sa nuance n'a pas subi de changement après la désacétylisation avec l'acide chlorhydrique, ce qui prouve, que le produit d'oxydation de la base nitrée est un colorant rouge, mais que le groupe NH_2 en méta empêche l'oxydation à l'état de colorant.

Sur coton mordancé en tannin le colorant a produit des nuances rouges-orangées, très analogues à celles obtenues par oxydation du diméthylparamidodiphénylméthane.

Réduction de la base nitrée.

12 gr. de la base nitrée ont été dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et traités par l'étain métallique (15 gr.). Le mélange était chauffé pendant 2 heures environ au bain de sable, le liquide évaporé à sec au bain-marie, le précipité par l'hydrogène sulfuré, la solution filtrée, concentrée et la base mise en liberté par l'ammoniaque dilué, qui la précipite sous forme de flocons blancs. Elle a été filtrée, lavée, séchée et cristallisée d'un mélange d'éther absolu et de ligroïne.

Aiguilles roses, p. d. f. 154°.

Analyse.

0,1855 gr. de substance ont donné 0,5082 gr. de CO_2 et 0,1260 gr. d'eau.

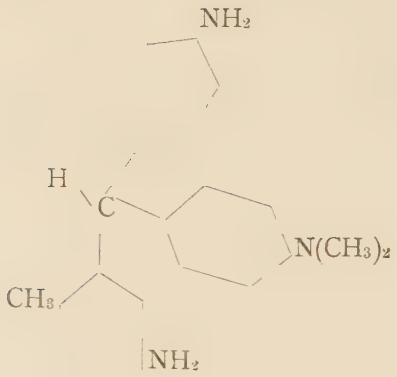
	Trouvé:	Calculé:
C.	74,73 %	74,78 %
H.	7,55 »	7,46 »

Dosage d'azote.

0,3035 gr. de substance ont donné 35 cc. d'azote humide à 22° et 748°.

Trouvé:	Theorie:
12,86 %	12,68 %

L'analyse élémentaire concorde avec la formule:



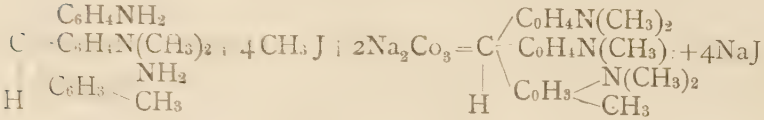
Oxydation de la base réduite.

Le bioxyde de plomb et l'acide acétique cristallisable donnent un colorant vert très bleu. Le chloranile oxyde moins bien.

En acétylant la base réduite et en oxydant ensuite on obtient un beau colorant rouge.

Méthylation de la base réduite.

La méthylation s'effectue d'après la réaction suivante:



3.3 gr. de base ont été dissous dans l'alcool méthylique. On y a ajouté 6 gr. de CH_3J et 5 gr. de carbonate de soude, et on a chauffé le mélange au réfrigérant à reflux jusqu'à disparation de l'iodure de méthyle; à la fin de la réaction la solution brune prend une coloration verte. Elle a été reprise par l'acide, l'excès d'alcool a été distillé et la base méthylée mise en liberté par l'ammoniaque dilué; elle a été filtrée, lavée, séchée et cristallisée d'un mélange d'éther et de ligroïne: feuillettes blanches, devenant à l'air avec le temps légèrement verdâtres, fondant à 101°.

Le dosage d'azote correspond à un dérivé texaméthylé: 0,34675 gr. de substance ont donné 36 cc. d'azote humide à 25° et 734 mm.

= 11,2 d'az. (Theorie 10,85).

Oxydation du dérivé hexaméthylé.

Le bioxyde de plomb et le chloranile donnent des colorants verts d'une nuance bleu-grisâtre.

Résumé.

Les nouveaux corps préparés et analysés par nous sont les suivants:

1. Paranitrodiméthyldiamidodiphényltoluylméthane, obtenu par condensation du paranitrodiméthylparamidobenzhydrol avec la métatoluidine. Donne par oxydation un vert.

2. Diméthyltriamidodiphényltoluylméthane, obtenu par réduction de la base précédente. Donne par oxydation un violet.

3. Diacétyltriméthyltriamidodiphényltoluylméthane obtenu par acétylisation de la base précédente. Donne par oxydation un rouge.

4. Paranitrotetraméthyldiamidodiphényltoluylméthane, obtenu par condensation du paranitrodiméthylparamidobenzhydrol avec la diméthylmétatoluidine. Donne par oxydation un vert, après réduction il s'oxyde en violet.

5. Paranitrodiméthyldiéthyldiamidodiphényltoluylméthane, obtenu par condensation du benzhydrol mentionné avec la diéthylmétatoluidine. Donne par oxydation un vert, après réduction il s'oxyde en violet.

6. Paranitrotetréthyldiamidophényltoluylméthane, préparé par condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diéthylmétatoluidine. Donne par oxydation un vert, le produit de réduction donne par oxydation un violet.

7. Métanitrotetraméthyldiamidophényldítoluylméthane, préparé avec la métanitrobenzaldéhyde et la diméthylmétatoluidine. Donne par oxydation un vert.

8. Tetraméthyltriamidophényldítoluylméthane, obtenu par réduction de la base précédente; s'oxyde en vert.

9. Orthonitrotetraméthyldiamidophényldítoluylméthane,préparé avec l'orthonitrobenzaldéhyde et diméthylmétatoluidine, s'oxyde en vert. Réduit et acétylé il donne un vert par oxydation.

10. Hexaméthyltriamidophényldítoluylméthane,préparé par condensation de la diméthylparamidobenzaldéhyde avec diméthylmétatoluidine; s'oxyde en violet très bleu.

11. Paranitrodiméthyldiamidophényltoluylméthane, obtenu par condensation de la paratoluidine avec le paranitrodiméthylparamidobenzhydrol. Acétylé et oxydé il donne un rouge.

12. Diméthyltriamidodiphényltoluylméthane, préparé par réduction de la base précédente, s'oxyde en vert.

13. Hexaméthyltriamidodiphényltoluylméthane, obtenu par la méthylation du précédent, s'oxyde en vert.

Les corps déjà connus, mais transformés par nous en colorants sont les suivants:

1. Tetraméthydiamidophényldítoluylméthane, préparé par Riedel avec la benzaldéhyde et la diméthylmétatoluidine. Donne par oxydation un vert.

2. Paranitrotétraméthyldiamidophényldítoluylméthane, préparé par Kock par condensation de la paranitrobenzaldéhyde avec la diméthylmétatoluidine, s'oxyde en vert.

3. Tétraméthyltriamidophényldítoluylméthane, préparé par Kock par réduction du produit précédent, s'oxyde en violet.